

文章编号: 1004 - 7271(2002)04 - 0378 - 05

·综述·

有机磷农药对水生生物毒性影响的研究进展

Progress on research of toxic effect of organophosphorous pesticides on aquatic organism

杨先乐, 湛嘉, 黄艳平

YANG Xian-le, ZHAN Jia, HUANG Yan-ping

(上海水产大学农业部渔业动植物病原库, 上海 200090)

(Fishery Pathogen Collection of the Ministry of Agriculture, Shanghai Fisheries University, Shanghai 200090, China)

关键词: 有机磷农药; 毒性; 水生生物

Key words: organophosphorous pesticides; toxicity; aquatic organism

中图分类号: S948 文献标识码: A

有机磷农药是人类最早合成而且仍在国内外农业生产中广泛使用的高效杀虫剂和植物生长调节剂。早期发展的大部分是高效高毒品种,如毒死蜱、甲拌磷乐果、对硫磷、甲胺磷等,而后逐步发展了许多高效低毒低残留品种,如乐果、马拉硫磷、二嗪磷、敌百虫和杀螟松等,成为农药的一大家族^[1,2]。有机磷农药大多数是磷酸、磷酸酐或含硫类似物的中性酯或酰胺。除敌百虫、乐果为固体外,其余均为淡黄色或黄棕色液体,甚至是无色液体。绝大多数在水中不溶,而易溶于乙醇、乙醚、氯仿等有机溶剂,是典型的酶毒剂。由于其稳定性较低(半衰期大多数为几天至几十天),远不如有机氯农药在生物体内残留严重^[3],而替代了有机氯农药。在渔业生产中,也常用有机磷农药试剂来杀灭体外寄生虫等敌害生物。然而在其生产和使用过程中,大量成分复杂的有毒废水进入水环境,对水生生物造成危害,破坏水域生态环境。近十年来近岸水域受有机磷农药的污染不断导致了大批的鱼虾贝死亡事故。有机磷废水已开始成为人们普遍关注的污染物之一。关于有机磷农药对水生生物影响的研究已有大量的报道,本文就此项研究做一综述。

1 对水生植物影响及其毒作用机理

有机磷农药能抑制水生植物的生长和繁殖。Piska 等^[4]对受乐果污染的印度莎母匹特湖初级生产力进行调查,结果表明,受乐果污染后,湖泊总产量及净产量下降,含氧量及生产量降低,这是由于自养生物受高浓度的乐果抑制,进而影响光合作用所致。唐学玺等^[5]发现高浓度的久效磷对微藻细胞有严重的破坏作用,使叶绿素 a 和类胡萝卜素降解,引起光合色素含量降低。汝少国等^[6]报道了 10 种有机磷农药对扁藻生长的 EC_{50} (半数抑制浓度)值,并讨论了有机磷农药结构与微藻毒性大小的关系。

对水生植物毒作用机理研究相对较少,其机理尚不甚明了。水生植物不具备神经系统,其伤害机理有别于动物。王建华等^[7]指出超氧化歧化酶和过氧化酶活性具有维持活性氧平衡,保护细胞膜的功能。McCord 和 Fridovich^[8]指出植物细胞在污染胁迫下,往往打破活性氧产生和消除平衡,使其在细胞内过量

收稿日期:2002-08-01

作者简介:杨先乐(1948-),男,湖南桃源人,研究员,从事水产动物医学等方面的研究。

积累。细胞内过量的活性氧可导致细胞膜结构的破坏和功能的丧失。唐学玺等^[5]发现三角褐指藻在高浓度的久效磷的胁迫下,其超氧化歧化酶和过氧化酶活性降低,降低了细胞对活性氧的清除能力,活性氧于是在细胞内大量积累,膜脂过氧化作用加强,膜通透性增大,细胞内的电解质大量外漏,细胞严重受害,从而证实了活性氧也是参与有机磷农药对藻类伤害的主要因素之一。所以,有机磷对水生植物毒作用机理可能通过抑制植物体内重要酶的活性,导致活性氧的积累,对藻类产生主要毒害作用。

2 对水生动物的主要影响及其毒作用机理

2.1 急性中毒及判定

水生动物处于高浓度的有机磷中主要发生急性中毒。一般中毒症状表现为:开始可能出现急躁不安,有狂游冲撞等剧烈现象,然后游泳不稳定,呼吸困难,最后痉挛麻痹、失去平衡,直至昏迷致死。对于鱼类常见症状还有粘液增加,体色变黑。毒性的大小与生物种类、毒物的化学性质等因素有关^[9-13]。在池塘中,敌害生物对有机磷的敏感性一般较鱼类强,故常用有机磷来防治寄生虫病。

2.2 慢性中毒

2.2.1 对生长、摄食、呼吸的影响

在亚致死浓度下的水生动物普遍表现为食欲减退,呼吸困难,食物转化率下降,随着新陈代谢水平的降低,生长减缓,甚至停止^[14]。Shanmugavel等^[14]通过实验证明,在10 mg/L磷胺中的莫桑比克罗非鱼摄食率和食物转化率分别比正常情况下降了35%和47%,浓度越高,食物转化率越低。有机磷农药能使鳃丝溶解,导致呼吸障碍而引起死亡。一般认为在亚致死浓度中的水生动物耗氧能力下降,心跳减慢^[15]。

2.2.2 对胚胎发育和繁殖的影响

有机磷农药能引起孵化率下降,对胚胎有致畸作用,可使幼体形体弯曲,身体瘦弱,眼睛色素沉淀,失去平衡,行为反常,身体上长出水泡,心包囊扩大,血液循环受阻^[16-18]。Wong等^[16]发现大型溞在0.01 mg/L的马拉硫磷中存活率下降,寿命缩短,幼体数量大大减少,但对繁殖第一代并无影响。

有机磷农药可抑制内分泌正常分泌水平,导致内分泌功能失调,影响性腺发育和分泌^[17]。Kling等^[18]发现在杀螟硫磷中的性成熟罗非鱼的卵巢中无成熟的卵粒,平均卵径不到正常卵径的一半,且卵黄含量显著降低,实际繁殖力降低,但是卵敏感性一般较差。

2.2.3 组织中酶活性和血液参数的变化

有机磷最大的特点就是抑制各组织中的胆碱酯酶活性,尤其在致死浓度下乙酰胆碱酯酶和其它酯酶(如ATP酶)的活性下降更为明显,血液中的AChE比脑中的AChE更敏感。皮外注射阿托品或联苯,酯酶活性可以恢复正常。受害组织呈现碳水化合物,蛋白质,脂类的含量下降,糖原含量增加,酸性和碱性蛋白酶活性随暴露时间的延长而增加,氨基酸水平上升^[19],琥珀酸脱氢酶逐步被消耗,而乳酸脱氢酶和谷草转氨酶活性增加,酸性磷酸酶和碱性磷酸酶在最开始活性增加,其后活性下降^[20]。

有机磷可引起血红蛋白水平下降,红细胞数量下降,红细胞比容降低,血浆脂类总蛋白和碳水化合物含量降低^[20]。有机磷农药能引起机体的免疫反应,表现为白细胞组成和数量的改变,在一定的时间内数量上往往有明显的增加,其后减少^[14]。此时,体内造血系统无疑已经出现障碍。

2.2.4 对内脏器官的损害作用

当有机磷农药被摄入后,对肝脏、胰脏、鳃、肠、肌肉等实质性脏器存在毒性效应。严重时,使这些组织的细胞坏死、破裂,致使其中的RNA和DNA含量降低。肝脏往往是影响最为严重的器官。有机磷在肝脏内转化为毒性更强的物质,如对硫磷转化为对氧磷,马拉硫磷转化为马拉氧磷,损害作用更大。Patil等^[14]指出久效磷引起大弹涂鱼肝脏细胞膜破裂,核偏移,脂肪降解,在48~72h后便看不到正常的结构,盐分、铁离子,磷等含量降低,糖元含量升高,肝细胞数量呈减少趋势,核质更加密集。对肾脏的

影响首先是近端小管受到损害接着肾小球造血组织和其它肾小管受害,形成空泡的细胞,胞质产生沉淀,随后坏死细胞出现。汝少国等^[21,22]详尽研究了受久效磷影响的对虾内脏器官亚细胞的基本变化:细胞内质网严重水肿、扩张、囊泡化;高尔基膜囊水肿、扩张,高尔基小泡扩张,严重者破裂;线粒体内嵴局部瓦解;粘蛋白原和酶原颗粒明显增加;与久效磷对对虾的肝胰脏、肌肉的中毒症状相比,以中肠的中毒稍重。

2.2.5 生物积累效应

一般认为有机磷的生物富集问题不大。但据大量的研究表明,有机磷在体内的积蓄仍不可忽视。决定其在生物体内的积累量的关键是它的新陈代谢过程。Tsuda等^[23]指出鲤鱼在二嗪磷、马拉硫磷、杀螟硫磷中12~48h时,其肌肉和内脏中的含量达到高峰。在一周后的二嗪磷在肝脏、肾脏、肌肉、胆囊的平均生物浓缩因子分别为60.0、111.1、20.9和32.2。Dutta^[24]曾研究了处于6mg/L的马拉硫磷的囊鳃鲂10d后的积蓄情况,以鳃残留量最大,其次为肝脏、胰脏,而肌肉中含量很低。残留量起初随染毒时间延长而逐步上升,达到一定量后,则急剧减少。

2.3 对水生动物毒作用机理

有机磷对具备神经系统的动物毒作用机理基本相同,均为抑制胆碱酯酶活性,引起乙酰胆碱代谢紊乱。在正常的神经传导过程中,酯酶和乙酰胆碱结合,形成酶—底物络合物,已酰基转移到胆碱酯酶上,形成酰化酯酶(该酶不稳定,半衰期仅为0.1秒),迅速水解,又出现胆碱酯酶(即酶的复活),同时乙酰胆碱变成了无活性的乙酰和胆碱,等待下一个冲动的来临。但是当受到有机磷的危害时,胆碱酯酶受磷酸化作用,形成很稳定的磷酸化胆碱酯酶,该酶非常稳定(半衰期 10^4 秒以上),反应基本不可逆。这样乙酰胆碱代谢紊乱,大量蓄积而不能水解,致使后续神经元或效应器持续兴奋,引起痉挛麻痹,接着转入抑制。一般当组织胆碱酯酶抑制达40~60%时,动物可在几秒钟内死亡^[3]。

毒性与其化学结构极其相关,不同的化学结构,对胆碱酯酶分子上的阴离子和成酯部分亲和力不同,亲和力越强,毒性越大。如 $(RO)_2P\leq$ 结构中,R基含碳原子数多的毒性大,异丙基>乙基>甲基;硫联结构比硫结构毒性大。同种药物选择溶剂不同,毒性存在差别,强弱依次为乳油型>原油型>纯品型。

3 联合毒性效应

除了与生物种属品系,遗传特性、性别、年龄、环境、营养状况和疾病状态以及化合物性质,给毒剂量途径及给毒时间长短等外^[25],其它外来化合物的联合毒性应尤为注重,这些往往容易被忽视。

目前多数研究是针对单一因子对水生生物的毒性效应,而实际上水体中往往存在多种污染物,它们的作用无疑是综合的。要客观地反映污染物共存时对生物的危害程度,往往必须研究毒物的联合毒性效应。戴家银等^[26]研究表明,铜离子与甲基异柳磷的联合毒性为拮抗作用、甲基异硫磷—甲胺磷的联合毒性为协同作用^[27]。汝少国等^[6]详尽地比较了久效磷、平硫磷、敌敌畏以及对硫磷的单一剂和混合剂对扁藻的急性毒性和联合毒性。

4 有机磷在生物体内的代谢转化及解毒

4.1 体内分解代谢

一个生物机体的存在依赖其内部补偿性机制来防止外来因素干扰。对进入体内的异物使之降解成水溶性的物质进而通过排泄排出体外。几乎所有有机磷农药分解的基本反应均是水解和氧化反应。缺氧条件下,由于微生物的影响,还可发生还原反应。化学结构不同,分解反应各异,如磷酸酯的主要分解反应是水解,硫代或二硫代磷酸酯发生氧化和水解反应。分解反应的快慢与较多的因素有关。一般地,植物体比动物体慢;在没有微生物参与的情况下,或处在低温、干燥暗淡的环境中,分解进行缓慢。吸入体内的有机磷分解一般较快,并生成无毒的产物。但在某些情况下,在代谢第一阶段也可生成比原来化

合物更毒的物质。如乙拌磷、甲基乙拌磷的降解产物对乙酰胆碱酯酶的抑制作用比母本更强^[28]。

4.2 有机磷农药的解毒

增效醚是目前用来治疗有机磷中毒的理想药物。在食物中拌喂增效醚,对虾在0.01 mg/L 杀螟硫磷、0.2 mg/L 马拉硫磷、0.1 mg/L 二嗪磷溶液的存活率分别为对照组的(食物中不拌增效醚)11 倍、5 倍和 2.5 倍^[29]。增效醚不影响机体对有机磷的吸收而是抑制其氧化,明显地降低有机磷的毒性。另据 Goel 等^[30]报道维生素 B₁₂有抗甲基对硫磷毒性作用。

5 水域环境监控及含磷农药的废水处理

5.1 废水排放区域环境监控

有机磷农药污染给生物资源和水产养殖业构成严重的威胁,建立适当的有机磷农药毒性效应预测系统来监控水域生态环境显然极为重要。废水排放的生物学效应取决于其化学成分在水域中的持久性,被生物利用和累积的特性及其毒性效应。据 Capuzz^[31]总结,废水排放的生物学效应可以在四个生物学组织水平上依次表现出来:(1)生化和细胞学水平;(2)综合了生理、生化和行为反应的生物个体水平;(3)种群水平,包括种群动态变化;(4)群落水平,可导致群落结构和动力学变化。值得注意的是这四个水平不是同时表现出来,只有当某一结构水平的补偿或适应机制开始失效时,才可能在下一个水平上表现出有害效应。在群落水平中,各种生物对有机磷农药的反应敏感程度不一。据张甲耀等^[32]报道,大型蚤对有机磷农药非常敏感,作为生物监测材料有一定的可行性。

5.2 含磷农药的废水处理

有机磷农药废水的污染已受到国内外环保工作者的重视,各种处理方法层出不穷。文远高等^[33]在反应池中投加粉末活性炭的采用间歇式活性污泥法(SBR 法)对有机磷农药废水的处理效果良好,对进水有机磷浓度的变化有较好的适应能力,且出水水质稳定。另外,利用微生物及其产生的降解酶进行水体中的有机磷农药去毒与净化是治理有机磷废水污染的有效新途径,有机磷农药促降解的微生物一般以荧光假单胞菌为主的混合菌,利用其提取的对硫磷水解酶来降解有机磷已显示出良好的应用前景^[34]。

参考文献:

- [1] 范垂生, 戚澄九. 农药与环境保护[J]. 环境科学学报, 1984, 24(2): 50 - 55.
- [2] 王梅林, 郑家生, 李永琪. 久效磷对僧帽牡蛎染色体毒性研究[J]. 青岛海洋大学学报, 1998, 28(1): 75 - 81.
- [3] 毛德寿, 同宗灿. 环境生化毒理学[M]. 沈阳: 辽宁大学出版社, 1986.
- [4] Piska R S, Waghray S. Toxic effects of dimethoate on primary production of lake ecosystem[J]. Indian J Environ Health, 1991, 33(1): 126 - 127.
- [5] 唐学玺, 李永祺, 李春雁. 有机磷农药对海洋微藻致毒性的生物学研究 II. 久效磷胁迫下扁藻和三角褐指藻脂质过氧化伤害的研究[J]. 海洋学报, 1997, 19(1): 139 - 143.
- [6] 汝少国, 李永琪, 敬永畅. 十种有机磷农药对扁藻的毒性[J]. 环境科学学报, 1996, 16(3): 337 - 341.
- [7] 王建华, 刘鸿先, 徐 同, 等. 超氧化歧化酶在植物逆境和衰老中的作用[J]. 植物生理通讯, 1989, (1): 1 - 7.
- [8] McCord JM, Fridovich I. Superoxide dismutase: An enzyme function for erythrocyte hemocuprein[J]. J Biol Chem, 1969, 244: 6049 - 6065.
- [9] Jebakumar S R D, Jayaraman J. Changes in protein, lipid and carbohydrate content in the freshwater fish *Lepidocephalichthys thermalis* during short-term sub-lethal exposure of malathion[J]. Ann Zool Agra, 1988, 26(3): 83 - 89.
- [10] Natarajan E, Biradar R S, George J P, et al. Acute toxicity of pesticides to giant freshwater prawn *Macrobrachium rosenbergii* (De Man)[J]. J Aquaculture Tropics, 1992, 7(2): 183 - 188.
- [11] Venugopal G, Swain D, George J P, et al. Bioassay evaluation of toxicity of monocrotophos to a freshwater exotic carp, *Cyprinus carpio communis* (Linnaeus): Mortality and behaviour study[J]. J Environmental Biology, 1988, 9(4): 395 - 399.
- [12] Govindan V S, Jacob L, Devika R. Toxicity and metabolic changes in *Gambusia affinis* exposed to phosphamidon[J]. J Ecotoxicol environmental Monitor, 1994, 4(1): 1 - 5.
- [13] Bharathi C. Toxicity of insecticides and effects on the behavior of the blood clam *Anadara granosa*[J]. Water air soil pollution, 1994, 75(1 - 2): 87

- 91.

- [14] Shanmugavel S, Sampath K. Sublethal effects of phosphamidon and methyl parathion on food intake, growth and conversion efficiency of the fish *Oreochromis*[J]. *Environmental Ecology*, 1988, 6(2):257 - 261.
- [15] Mohapatra B C, Noble A. Changes in oxygen uptake in mullet, *Liza parsia* (Hamilton-Buchanan) exposed to dichlorvos[J]. *Fish technology society*, 1993, 30(2):112 - 114.
- [16] Wong C K, Chu hum F. Acute and chronic toxicity of malathion to the freshwater cladoceran *Moina macrocopa*[J]. *Water air soil pollution*, 1995, 84(3 - 4):399 - 405.
- [17] Singh P B, Singh T P. Impact of malathion and gamma-BHC on steroidogenesis in the freshwater catfish, *Heteropneustes fossilis*[J]. *Aquatic toxicology*, 1992, 22, (. 1):69 - 80.
- [18] Kling D B. Toxic effects of sublethal concentrations of Lebaycid upon the ovaries were examined in *Sarotherodon leucostictus*[J]. *Z Angew zool*, 1986, 73(1):75 - 92.
- [19] Sarbadhikary A, Sur R K. Effect of short duration exposure to methyl parathion followed by recovery of activities of some enzymes of the fish *Oreochromis niloticus* (Smith)[J]. *Environmental ecology*, 1992, 10(2):333 - 340.
- [20] Sarbadhikary A, Sur R K. Effect of short duration exposure to methyl parathion on a target enzyme and some metabolic markers of the fish *Oreochromis niloticus*[J]. *Environmental ecology*, 1990, 8(2):569 - 575.
- [21] 汝少国, 刘晓云, 柳卫海, 等. 久效磷对中国对虾细胞超微结构的影响 II. 对肠的毒性效应[J]. *海洋水产研究*, 1997, 18(1):1 - 8.
- [22] 汝少国, 李永祺, 刘晓云, 等. 久效磷对中国对虾细胞超微结构的影响 III. 对鳃的毒性效应[J]. *应用生态学报*, 1997, 8(6):655 - 658.
- [23] Tsuda T, Aoki S, Kojima M, et al. Bioconcentration and excretion of diazinon, IBP, malathion and fenitrothion by carp[J]. *Composition biochemistry physiology*, 1990, 96(1):108 - 119.
- [24] Dutta G R, Adhikari S. Accumulation of malathion in different organs of *Heteropneustes fossilis* (Bloch)[J]. *J Freshwater biology*, 1994, 6(2):183 - 186.
- [25] Ravikumar S S, Gupta T R C. Toxicity of chlordane and malathion to silver carp and common carp[J]. *First Indian Fisheries Forum*, 1987, 4(8):281 - 283.
- [26] 戴家银, 邓微云, 王淑红. 重金属和有机磷农药对真鲷和平鲷幼体的联合毒性研究. *环境科学*[J]. 1997, 18(5):44 - 46.
- [27] 汝少国, 李永琪, 袁俊峰, 等. 有机磷农药对扁藻的联合毒性研究[J]. *青岛海洋大学学报*, 1996, 26(2):197 - 202.
- [28] Gaelli R, Rich H W, Scholz R. Toxicity of organophosphate insecticides and their metabolites to the water flea *Daphnia magna*, the *Microtox* test and an acetylcholinesterase inhibition test[J]. *Aquatic toxicology*, 1994, 30(3):259 - 269.
- [29] Kobayashi K, Wang Y. Practical application of piperonyl butoxide for the reduction of organophosphorus toxicity[J]. *Japanese society SCI fish*, 1993, 59(12):2053 - 2057.
- [30] Goel S, Agrawal V P. Antitoxic effects of vitamin B sub(12) against methyl parathion poisoning in the fish *Channa punctatus*[J]. *Environmental ecology*, 1995, 13(3):641 - 645.
- [31] Capuzzo J M. Predicting pollution Effects in the Marine Environment[J]. *Oceans*, 1981, 24(1):25 - 33.
- [32] 张甲耀, 肖化忠, 张甫英, 等. 三种有机磷农药萃取剂对水生生物的毒性效应[J]. *中国环境科学*, 1996, 16(5):382 - 385.
- [33] 文远高, 刘宏菊, 房伟. SBR法处理有机磷农药废水的研究[J]. *工业水处理*, 2002, 22(1):40 - 42.
- [34] 虞云龙, 陈鹤鑫, 吕斌. 一硫代磷酸酯杀虫剂的酶促降解[J]. *环境科学*, 1998, 19(2):82 - 85.